

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-144922

(19)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl.  
C 0 3 B 5/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数12 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-194340

(22)出願日 平成6年(1994)8月18日

(31)優先権主張番号 108267

(32)優先日 1993年8月19日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002954

ビービージー インダストリーズ, イン  
コーポレーテッド  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバ  
ーグ, ワン ビービージー ブレース  
(番地なし)

(72)発明者 ジョージ アンソニー ベコラロ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州ロアー  
バーレル, ダコタ ドライブ 439

(72)発明者 アマレンドラ ミシェラ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州アリソン  
パーク, グレイデス ドライブ 4306

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガラス溶融操作における硫化ニッケル石の減少

(57)【要約】

【目的】ソーダ石灰シリカガラスにおける硫化ニッケル石欠陥の発生を減少させる方法の提供。

【構成】粗バッチ物質を溶融及び精製して、溶融ガラスを形成する工程を含むソーダ石灰シリカガラスの製造方法(但し、該溶融ガラス中のニッケルは、該ガラスの品質を低下させる硫化ニッケル石欠陥を形成する。)において、バッチ物質に、モリブデン、砒素、アンチモン、ビスマス、銅、銀、ニクロム酸カリウム及びクロマイト鉄並びにそれらの組合せから本質的になる群から選ばれた物質を少なくとも0.010重量%添加することにより、該硫化ニッケル石の形成を減少する工程を含む、上記改良方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗バッヂ物質を溶融し精製し、溶融ガラスを形成する工程を含むソーダ石灰シリカガラスの製造方法（但し、該溶融ガラス中のニッケルは、該ガラスの品質を低下させる硫化ニッケル石欠陥を形成する。）において、バッヂ物質に、モリブデン、砒素、アンチモン、ビスマス、銅、銀、ニクロム酸カリウム及びクロマイト鉄並びにそれらの組合せから本質的になる群から選ばれた物質を少なくとも0.010重量%添加することにより、該硫化ニッケル石の形成を減少する工程からなる、上記改良方法。

【請求項2】 選ばれた物質がモリブデンであり、該モリブデンがバッヂ物質の少なくとも0.017重量%からなる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 モリブデンがバッヂ物質の0.09重量%以下である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 モリブデンがモリブデン酸ナトリウムの形で添加される、請求項2記載の方法。

【請求項5】 選ばれた物質が、バッヂ物質に酸化物の形で添加される、請求項1記載の方法。

【請求項6】 バッヂ物質が、砂、ソーダ灰、石灰石及びソルトケーキを含有する、請求項1記載の方法。

【請求項7】 粗バッヂ物質を溶融及び精製して、溶融ガラスを形成する工程を含むソーダ石灰シリカガラスの製造方法（但し、該溶融ガラス中のニッケルが、該ガラスの品質を低下させる硫化ニッケル石欠陥を形成する。）において、モリブデン、砒素、アンチモン、ビスマス、銅、銀、ニクロム酸カリウム及びクロマイト鉄並びにそれらの組合せから本質的になる群から選ばれた物質を、得られるガラスが該選択された物質少なくとも0.010重量%である様な量で添加することにより、該硫化ニッケル石の形成を減少する工程からなる、上記改良方法。

【請求項8】 選ばれた物質がモリブデンであり、該モリブデンが、得られるガラスが、少なくともモリブデン0.015重量%である量である、請求項7記載の方法。

【請求項9】 得られるガラスがモリブデン0.075重量%以下である、請求項8記載の方法。

【請求項10】 モリブデンがモリブデン酸ナトリウムの形で添加される、請求項8記載の方法。

【請求項11】 選ばれた物質が、バッヂ物質に酸化物の形で添加される、請求項7記載の方法。

【請求項12】 ガラスが、 $\text{SiO}_2$  66~75重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  10~20重量%、 $\text{CaO}$  5~15重量%、 $\text{MgO}$  0~5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~5重量%及び $\text{K}_2\text{O}$  0~5重量%からなる、請求項7記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】通常硫

化ニッケル「石」（stones）として知られている硫化ニッケル（NiS）の小粒子は、時々ガラスに発生し、ガラスの品質をひどく低下させる原因となる。硫化ニッケル石は、通常非常に小さく、肉眼で見ることができず、光学検査手段によって検出されるのもかなり難しい。40μm程の小さい硫化ニッケル石は、強化ガラス部分に自発欠損を引き起こしうる。この欠損は、一部は、局部応力をもたらす硫化ニッケル石の緩慢な相変化に関連がある。加えて、硫化ニッケル石とガラスの熱膨張係数の間に大きな違いがある。

【0002】その結果、硫化ニッケル石を含有する、例えば建築物や乗物に置かれたガラスシート等のガラス製品の温度変化が、石の周辺に、そのシートを自発的に破損させるに十分な大きさの、強度の局所応力を更に引き起こし得る。ガラス中の硫化ニッケル石の存在を検出することが難しく、それらの影響は、ガラスシートが置かれてから長い間しめされ得ないので、硫化ニッケル石の予防がガラス製造業者にとって重要な目的である。

【0003】硫化ニッケル石を避けるための最も単刀直入なアプローチは、ガラス溶融炉にニッケルの源が入るのを防ぐことである。しかし、微量のニッケルは、ガラスを製造するために使用される原料に自然に不純物を発生させるが如く現れる。また、原料の採鉱及び操作に関連する設備及びガラス溶融操作に関連する他の機械に使用される、ステンレス鋼アロイにおける、一般的なニッケルの存在は、精力的な努力により慎重に導入を回避するようになされる場合でさえも、結局ガラス溶融炉にニッケルを少量うっかりと導入するということになり得る。加えて、あるガラス組成において、ニッケルの量がバッヂに着色材として添加される。ニッケルはまた、ガラスを製造するために使用されるガラスカレットにおいても見いだされ得る。

【0004】ニッケルが存在するガラス溶融炉からの生産において、硫化ニッケル石の形成が防止され得るかどうかが望まれるだろう。米国特許第4,919,698号明細書は、硫化ニッケル石を引き起こすか支える還元状態の存在を防止するために、溶融炉の底付近及び少なくとも入口と炉のスプリングゾーンの間の範囲の部分を電気的に酸化状態にすることによって、ガラス中の硫化ニッケル石の発生を減少させている。主硫化ニッケル石の源は、溶融装置の底から存在するものではないということを知るべきである。それ故に、石の減少の他の方法、即ち溶融装置中でのそれらの形成の位置に係わらず、硫化ニッケル石の減少及び／又は防止に対処する方法が必要とされている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、粗バッヂ物質に、モリブデン、砒素、アンチモン、ビスマス、銅、銀、ニクロム酸カリウム及びクロマイト鉄から本質的になる群から選ばれた更なる物質を、得られるガラスが該

選ばれた物質少なくとも0.010重量%である様な量で添加することにより、ソーダ石灰シリカフロートガラスにおける硫化ニッケル石欠陥の発生を減少させる方法を提供するものである。本発明の好ましい実施態様において、モリブデン酸ナトリウムの形で、得られるガラスがモリブデンが少なくとも0.015重量%である様な量で、モリブデンが添加される。

【0006】本発明は、また、モリブデン、砒素、アンチモン、ピスマス、銅、銀、ニクロム酸カリウム及びクロマイト鉄から本質的になる群から選ばれた物質を少なくとも0.010重量%、ガラスバッチに添加して、ソーダ石灰シリカガラスを製造する間の硫化ニッケル石の欠陥の発生を減少させることを開示する。本発明の好ましい実施態様においては、バッチが、モリブデン酸ナトリウムの形で添加させられたモリブデンを少なくとも0.017重量%の含有する。

【0007】典型的なソーダ石灰シリカフロートガラスは、全ガラスの重量%基準で下記の組成によって特徴付けられる。

SiO <sub>2</sub>	66～75重量%
Na <sub>2</sub> O	10～20重量%
CaO	5～15重量%
MgO	0～5重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～5重量%
K <sub>2</sub> O	0～5重量%

【0008】酸化ニッケルの形におけるニッケルが、あつたとしても通常0.002重量%以下のかなり少量で存在する。このガラスを製造するために混合されるバッチ物質は、典型的には砂、ソーダ灰、石灰石及びソルトケーキを含有する。溶融及び精製助剤、SrO、ZrO<sub>2</sub>、Cl、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、BaO、SnO<sub>2</sub>及びZnO等の混入物及び不純物等の他の物質もまた、ガラス組成物に現れ得る。このベースガラスにガラスの透

過特性を変える成分を添加する。このガラスのカテゴリーにおける一般的な添加物は、全太陽エネルギー透過及び紫外線透過を減少させると同様に、ガラスに緑色の色合いを与える鉄である。

【0009】本発明に係わる典型的なガラス溶融炉において、バッチ物質を溶融ガラスのプールに、炉の片側の入口開口部を通って供給され、それが炉に向かって前進する際に溶ける層又はバッチブランケットを形成する。溶融ガラスは、炉から炉の出口の出口開口部を通って、溶融ガラスが溶融スズのプールに置かれて望ましい厚みが形成される形成部に進む。本発明を限定するものではないが、炉の側壁の口から上述の溶融ガラスプールに横切って広がる複数個の炎が、米国特許第4,919,698号明細書に開示されていると同様に、ガラスバッチ溶融のための主熱源として作用する。また、本発明によればガラス溶融炉の他の構造も利益を得ることができるることも理解するべきである。

【0010】本発明において、石減少物質、特にモリブデンをガラスバッチに添加して、硫化ニッケル石の発生を減少させる。初期の試験は、～100メッシュの金属ニッケル粉でドープされたるつぼ融解生成物を利用して、硫化ニッケル石が融解生成物中に発生するのを増加させ、モリブデンの効果により石の発生を減少させるのを良く観察する。表1は、るつぼ融解生成物用に使用される典型的な透明な緑色ガラス組成物用のバッチ物質を表したものである。0.5gのニッケル粉の添加により、ガラス組成物の最終の酸化ニッケルの濃度が約0.082重量%になる。バッチ組成物又は成分の小さい変動は試験結果に重要な影響を与えないことを知るべきである。

【0011】

【表1】

	重量 (g)
砂	500
ソーダ灰	173
ドロマイト	121
石灰石	45
ソルトケーキ	7.5
ベンガラ (緑色ガラスのみ)	3.6
ニッケル粉	0.5

に置いた。

【0013】試験の結果は、ガラス組成が透明ガラスの場合Mo0.1重量%であり、緑色ガラス組成物の場合Mo0.09重量%であるように、モリブデン酸ナトリウムNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oの形で添加された、モリブデンの添加により、石密度を、融解生成物1ポンド当たり100から3又はそれより少なくすることを示した。これらの試験結果の意義は、必ずしも実際の硫化ニッケル石の数ではなく、むしろ石の数を減少させるモリ

【0012】融解生成物を下記の通りに調製した。ラバシル (Lavasil) るつぼにバッチを約半分入れて、次いで1371°C (2550°F) まで、ガス燃焼ヒックリー (Bickely) 炉中で加熱した。最初の一時間以内に、もう一つのるつぼに半分入れ、温度を1482°C (2700°F) まで上昇させ、4時間保持した。次いで、温度を1399°C (2550°F) まで下げて、1時間保持した。次いで、融解生成物を注ぎ、一夜649°C (1200°F) から焼きなまされる焼きなまし炉中

ブデンの効力であることを知るべきである。これらのるつぼ融解生成物からのこれらの試験結果は更に、るつぼに添加されたモリブデンの量とガラス組成物におけるモリブデンの量とに約15%の損失があることを示した。

【0014】更なる試みを行い、透明ガラス組成物における硫化ニッケル石の減少又は除去する際の、他の形でのモリブデンの効力を見極めた。試みの間、これらの試験におけるニッケルの粒子径は、最初の試験のものより小さいということが注目される。結果として、融解生成

添加物	融解生成物に対する硫化ニッケル石の数
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28
$\text{MoO}_3$	69
$\text{MoO}_3$	90
Mo金属	68
標準融解生成物 (モリブデンなし)	705+

【0016】るつぼ融解生成物から分かったことは、更に、大きいスケールのシーメンス型ガラス炉の力学をするガラスをシミュレートした、小さいスケールのガラス溶融装置を使用する更なる試験により立証された。溶融装置は、一時間当たり27~32kg (60~70ボンド) の速度で、ガラスを製造した。再び~100メッシュのニッケル粉を緑色ガラスのバッチに添加して、酸化ニッケル約0.09重量%のガラスを製造した。ガラス組成物中にモリブデンが0.075重量%より多くなる濃度で、モリブデン酸ナトリウムを添加することにより、約1g当たり5石~1g当たり0.3石の、硫化ニッケル石密度で1桁の大きさの減少を提供する。これらの試験結果は、モリブデンの効力に関するるつぼ融解生成物の試みにおいて、硫化ニッケル石の減少が発見されたこれらの結果を立証した。

【0017】一日当たり450トン、シーメンスフロート炉で、更なる試みを行った。モリブデン酸ナトリウムの形で、モリブデンを表3に示されると同様の透明ガラスのバッチ組成物に添加した。

【0018】

【表3】

	重量 (kg)
砂	1000
ソーダ灰	326
ドロマイト	229
石灰石	97
ソルトケーキ	6.8
ベンガラ	0.31
カスミ石せん長岩	76
透明ガラスカレット	835

【0019】このガラス中の酸化ニッケルの濃度は0.001重量%未満であった。モリブデン含量は徐々に増加し、290PPMのレベル、即ちガラス組成物中0.029重量%にした。モリブデンの添加前の透明ガラス中の石密度と比較して、このレベルの石密度は、約8.5

物中により多くの硫化ニッケル石が形成された。表2を参照して、透明バッチ組成物の場合の石密度は、モリブデンをるつぼ融解生成物に  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  及び金属モリブデンの形で、最終のガラス組成物が MoO<sub>3</sub> 0.09重量%であるように添加した場合、少なくとも1桁の大きさで減少した。

【0015】

【表2】

%減少させられた。

【0020】あるレベルでのモリブデンの添加は、試みの間フロートガラスの色を変えた。より詳細には、モリブデン濃度が増加するに連れて、可視光線透過度測定から決定されガラスの色を決定するのに使用される、ガラスの主波長が、モリブデン無しの透明ガラスの場合の約495nmから、MoO<sub>3</sub> 0.0150重量%の場合530nmに、MoO<sub>3</sub> 0.0290重量%の場合545nmに移動したということを観察した。モリブデン150PPMでの色の移動は、透明ガラスにかろうじて目に見えて分かる。290PPMでの移動は、ガラスに僅かに茶色がかった緑の着色という結果になる。例えば緑、ブロンズ又は灰色の着色ガラスにおいて、0.075重量%までのモリブデン濃度(即ち、0.015重量%レベルの5倍)は、モリブデンのためにどんな着色効果が、最終の望まれているガラスの色に加えられるか又はガラスの色によって隠されるので、硫化ニッケル石の発生を更に減少させるために使用され得るということが信じられている。

【0021】ガラス組成物中に MoO<sub>3</sub> 0.015及び0.029重量%を得るためにガラスバッチに添加されるモリブデンの重量%は、それぞれ0.027及び0.053重量%であった。しかしながら、ガラスが定常状態条件下で製造される場合、試みの間、溶融炉中にすでにあるガラスによってモリブデンが希釈されるので、バッチに添加されるモリブデンのこれらの量は、ガラスにおいて好ましいモリブデンレベルに達成するのに必要な量より実際に多い。バッチに添加されたモリブデンの量をガラス中のモリブデン含量と比較すると15%の損失が推定されるので、るつぼ融解生成物に関する最初の議論の通り、ガラス中にモリブデン0.015及び0.029重量%を得るためにには、ガラスバッチ中にモリブデンが、それぞれ0.0176及び0.034重量%必要である。加えて、モリブデン0.075重量%のレベルは、約0.088重量%のバッチ含量に相当する。

【0022】表4は、表1で最初に記載した型の高ニッケル含量のるつぼ融解生成物において試験された添加物質を示し、硫化ニッケル石の発生を減少及び／又は除去

に効果があることを判った。

【0023】

【表4】

るつぼ融解生成物中のガラス組成物の重量%

Ag	0. 186
As*	0. 098
Bi	0. 144
Cu	0. 178
Sb	0. 137
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> **	0. 078
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0. 277

\* 黒鉛0. 059重量%を含有するるつぼ融解生成物

\*\*ベンガラ0. 42重量%を含有するるつぼ融解生成物

【0024】本発明を限定するものではないが、表4を参照すると、物質をるつぼ融解生成物に添加し、酸化物形でガラス組成物中で記録された。より詳細には、銀を硝酸銀としてガラス融解生成物に添加し、酸化銀として記録された。砒素をAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として添加し、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として記録された。ビスマスを添加して、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として記録された。銅をCuO又はCu<sub>2</sub>Oとして添加し、Cu<sub>2</sub>Oとして記録された。アンチモンをSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として添加し、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として記録された。鉄とクロムを添加して、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>として記録された。カリウムとクロムを添加して、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>として記録された。これらの物質の他の形状は、これらの硫化ニッケル石減少剤を提供するために使用され得る。

【0025】シーメンスフロート炉において製造された

ガラス組成物中のモリブデンの重量%は透明ガラス用のるつぼ融解生成物中に製造されるガラスに必要とされる量の約15%にすぎない、ということに注目される。表4に示される物質の重量%における同様の減少により、フロートガラス操作において類似したNiS石の減少結果がもたらされると信じられる。加えて、モリブデンのるつぼ融解生成物において判ったように、溶融及びフロートガラス形成中に、これらの物質が同じ量(約15%)損失すると推定すると、ガラスにNiS石の発生を著しく減少させるのに必要とされるバッチにおけるこれらの物質の重量%は決定され得る。表5は、表4に示された量に基づいて、典型的なソーダ石灰シリカガラス用のバッチ及びガラス組成物のこれらの推定重量%を表したものである。

【0026】

【表5】

フロートガラス中の推定重量%

Ag	0. 033
As	0. 017
Bi	0. 025
Cu	0. 031
Sb	0. 024
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0. 014
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0. 049

【0027】ガラス中に許容しうる着色量によると、表5に示される物質の5倍量までは硫化ニッケル石を更に減少させるためにガラスに添加され得るということが、信じられている。より詳細には、銅、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>はガラスに色をつけるかもしれないが、最初に議論した通りにこれらの物質を色ガラスの製造に使用する場合、これらの添加物によりどんな着色が加えられても、実際のガラスの色によって隠されても良い。添加物が望ましい色を作る場合、添加される量は限定されない、即ち物質を必要とされる量以上に添加して

も、NiS石の減少に対してマイナスの効果をもたない、ということに注目すべきである。

【0028】本発明に開示された硫化ニッケル石を減少させる物質を組み合わせて使用して、その物質のためにガラスの制御可能な着色と同様に硫化ニッケル石の発生を減少させても良い。本発明は、特定の実施態様を参照して記載されているが、これらの当業者に知られている変形及び修正が、特許請求の範囲において限定された発明の範囲内で行われても良い、ということは理解されるべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ラリー ジョン シェレスタク  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ペアード  
フォード, ピー. オー. ボックス 233

(72)発明者 ジェームズ ヴィクター ジョーンズ  
アメリカ合衆国オハイオ州トレド, スノウ  
デン ドライブ 5255